

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-232217
(43)Date of publication of application : 16.10.1986

| | |
|------------------------------------|---|
| [51]Int.Cl. | C01G 23/00 C01G 25/00 C01G 45/00 C01G 53/00 // C04B 35/49 |
| [21]Application number : 60-073716 | (71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG MATER NIPPON SODA CO LTD |
| [22]Date of filing : 08.04.1985 | (72)Inventor : SHIRASAKI SHINICHI GONDAIRA HIDEAKI YOSHIMOTO TETSUO KATO ISHIO |

[54) PRODUCTION OF LOW-TEMPERATURE SINTERABLE POWDERLY RAW MATERIAL FOR PRODUCING DIELECTRIC CERAMIC

[57)Abstract:

PURPOSE: To produce a powdery raw material sinterable at a low temperature, composed of a lead-containing perovskite-type compound oxide and suitable for the production of a dielectric ceramic, by calcining an oxide of one or more kinds of metals such as Ti, Zr, etc., mixing the obtained calcined powder with Pb₃O₄ and calcining the mixture.

CONSTITUTION: The objective powder can be produced by (1) calcining an oxide or thermally decomposable compound of one or more metals selected from Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, Zn and Mn or their mixture at 400W1,100° C and (2) mixing the powder produced by the above calcination with Pb₃O₄ and calcining the mixture at 400W1,000° C. The thermally decomposable compound of TiWMn is preferably the hydroxide, carbonate or carboxylic acid salt of the metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-232217

| | | | |
|-------------------------|------|---------|------------------------|
| ⑬ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭ 公開 昭和61年(1986)10月16日 |
| C 01 G 23/00 | | 7202-4G | |
| 25/00 | | 7202-4G | |
| 45/00 | | 7202-4G | |
| 53/00 | | 7202-4G | |
| // C 04 B 35/49 | | 7412-4G | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁) |

⑮ 発明の名称 誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法

⑯ 特 願 昭60-73716
⑰ 出 願 昭60(1985)4月8日

| | | |
|-------|----------------|------------------------|
| ⑱ 発明者 | 白崎 信一 | 茨城県新治郡桜村倉掛竹園3丁目610-201 |
| ⑲ 発明者 | 権平 英昭 | 神奈川県中郡大磯町高麗2-6-23 |
| ⑳ 発明者 | 吉本 哲夫 | 小田原市小八幡2-20-13 |
| ㉑ 発明者 | 加藤 石生 | 神奈川県中郡二宮町山西1438-15 |
| ㉒ 出願人 | 科学技術庁 無機材質研究所長 | |
| ㉓ 出願人 | 日本曹達株式会社 | 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 |
| ㉔ 代理人 | 弁理士 伊藤 晴之 | 外1名 |

明細書

1 発明の名称

誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の

製造方法

2 特許請求の範囲

(1) Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, ZnおよびMoよりなる群から選ばれた1種または2種以上を金属種とする酸化物もしくは熱分解性化合物またはそれらの混合物を400~1100℃の温度下において仮焼し、得られた粉末と四三酸化鉛(Pb₃O₄)とを混合し、該混合物を400~1000℃の温度下において仮焼することを特徴とする鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法

(2) Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, ZnまたはMoを金属種とする熱分解性化合物が該金属の水酸化物、炭酸塩またはカルボン酸塩である特許請求の範囲第1項記載の製造方法

(3) Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, ZnおよびMoよりなる群から選ばれた2種以上を金属種とする熱分解性化

合物が、共沈水酸化物または共沈ショウ酸塩である特許請求の範囲第1項記載の製造方法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は誘電体磁器製造用の原料粉末の製造方法に係り、さらに詳しくは、一般式：ABO₃で表されるペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器において、前記一般式中のA(以下「Aサイト元素」と称す。)がPbであり、B(以下「Bサイト元素」と称す。)がTi, Zr, Mg, Ni, Zn, Mn, Nb, Ta等である鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物たとえばチタン酸鉛(以下「PT」と記す。)、チタンジルコン酸鉛(以下「PZT」と記す。)、PTまたはPZTにさらに第2成分、第3成分を添加固溶した複合酸化物などからなる誘電体磁器製造用に適した低温焼結性の原料粉末の製造方法に関する。

PT、PZTなどの誘電体磁器は、その諸特性を利用して高周波フィルター、音響機器用トランスジューサー、超音波発生素子、圧電素子等の電

子素に広く採用されており、近年、高比誘電率系のコンデンサーにも採用され始めている。さらに、その特性のより有効な利用手段として積層型素子への応用が注目されている。

本発明の方法で製造される原料粉末は、低温焼結性に優れるため従来の各種素子の製造に適用できるばかりでなく、内部電極を有する積層型素子の製造用として期待できる。

(従来の技術)

一般式： $A_2B_2O_5$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物の焼結体からなる誘電体磁器の組成およびその諸特性について非常に多くの提案がある。これらの誘電体磁器は、その前駆体であるAサイト元素とBサイト元素の化学量論比のコントロールされた原料粉末を加圧成形し、焼結することにより製造され、その特性は原料粉末の特性により大きく左右される。そのため、原料粉末の製造方法にも数多くの提案があり、それらは下記の如く大別できる。

(1) 酸化物固相法

方法が日本化学会誌 No.5 717-721(1976) に報告されている。

Aサイト元素がPbである場合において、原料として、酸化鉛(Pb_2O_3)及び四三酸化鉛(Pb_3O_4)双方の鉛酸化物を使用し得ることが多くの提案に見られるが、 Pb_3O_4 を使用した具体例およびその効果については、いずれの文献にも記載されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

酸化物固相法は種々の組成の原料粉末を安価に製造し得る方法であり、工業的に広く採用されている方法であるが、得られる原料粉末は粒径が大きく、また、粒度分布幅が広く、さらに粒子形状がバラバラであるため、磁器製造時の成形性および焼結性が悪く高密度の磁器が得られ難い。

共沈法は、粒子形状および粒径の揃った原料粉末を比較的容易に製造し得る方法であり、工業的にも広く採用されている。しかしながら、該方法においては、金属元素の種類によってその水酸化物の溶解度積を異にするため、化学量論的な組成のコントロールされた共沈水酸化物を種々の組成

Aサイト元素およびBサイト元素の酸化物、炭酸塩等を固相で混合し、仮焼して原料粉末とする方法 (Ceramics International vol.7 No.3 87-89 (1981) 参照)

(2) 共沈法

Aサイト元素およびBサイト元素の水可溶性塩のそれぞれを含有する混合水溶液のPHを調節して、それぞれの水酸化物を共沈させ、該共沈水酸化物を仮焼して原料粉末とする方法 (Material Research Bull. vol.17 101-104 (1982) 参照)

(3) 有機金属法

Aサイト元素およびBサイト元素のアルコキシド類のそれぞれを含有する混合有機溶剤溶液を熱分解するかもしくは、該溶液を加水分解して生成する沈殿物を仮焼して原料粉末を製造する方法 (Ceramic Bull. No.4 591- (1984) 参照)

(4) 組合せ方法

組合せ方法として、Ti化合物とZr化合物の混合溶液からTiとZrとを酸化物の型で共沈させ、該沈殿物とPbOを乾式混合し焼成して原料粉末とする

について生成させることが困難である。したがって、製造可能な原料粉末の組成が限定される。

有機金属法は、粒径が小さく、粒子形状の揃った、かつ、化学量論的な組成のコントロールされた比較的高焼結性の原料粉末を製造し得る方法であり、基準組成の磁器を製造するために実験室等において広く採用されている。しかしながら、原料の金属アルコキシドが極めて高価であり、また、金属種によっては、有機溶剤可溶性のアルコキシドの合成が不可能なものもあり、工業的に採用するには問題がある。

組合せ方法は、前記方法のかかえる諸課題を補う方法であり、前記文献にも記載される如く、優れた特性を有する磁器が製造できる。

以上に述べた如く、公知の技術はそれぞれ特徴を有しているが、これらの原料粉末を成形し焼結する際の焼結温度が高く、組合せ方法においてもPZT系で1100℃を要し、他の方法によるさらに複雑な組成の系においては、通常1200℃以上を要する。焼結温度が高いことは、Aサイト元素がPb

の場合、Bサイト元素の酸化物に比較してPbOの蒸気圧が高いため、焼結時にPbとBサイト元素との化学量論比が変化し、焼結体すなわち磁器中のPb/Bサイト元素比のコントロールが極めて困難である。したがって、目的とする諸特性にバラツキのない誘電体磁器を製造することが困難である。また、各種素子を製造する場合、電極材料として、高価な耐熱性の特殊金属を使用することが要求される。特に積層型素子においては内部電極コストが大きな問題となっており、低温焼結性の原料粉末が要望されている。

本発明は、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器の製造に適した、特に、低温焼結性の原料粉末の製造方法を提供することをその目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、Ti,Zr,Nb,Ta,Mg,Ni,ZnおよびNbよりなる群から選ばれた1種または2種以上を金属種とする酸化物もしくは熱分解性化合物またはそれらの混合物を400~1000℃の温度下で仮焼し、得

られた粉末と、四三酸化鉛(Pb₃O₄)とを混合し、該混合物を400~1000℃の温度下において仮焼することを特徴とする鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法である。

本発明において、誘電体磁器は、下記一般式(1)



で表されるペロブスカイト型複合酸化物において、AがPbであり、Bが下記一般式(2)



(ここに、Mは、Tiおよび/またはZr、

M'は、Mg,Ni,ZnおよびNbの群から選ばれた1種または2種以上

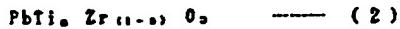
M''は、Nbおよび/またはTa、およびxは0~1の正数を表す。)

で表される鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物であり、これらに各種金属酸化物を添加配合したものも含まれる。

具体的には、下記一般式(3)



で表されるPT、下記一般式(2)



(ここに、0 < a < 1である。)

で表されるPZT、下記一般式(3)



(ここにaは前記と同じ意味を表し、0 < x < 1である。)

で表される第3成分を添加固溶したPZT(以下、この系を「PZ-PT-PMN」と称す。)

およびこれらの混合物の固溶体、ならびに、これらに各種金属酸化物を添加配合したものが挙げられる。本発明の前記鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の原料粉末の製造方法において、Aサイト元素のPb原料としてPb₃O₄を使用する。

一方、Bサイト元素原料として、Ti,Zr,Nb,Ta,Mg,Ni,ZnまたはNbを金属種とする酸化物および水酸化物、炭酸塩、カルボン酸等の仮焼により熱分解し酸化物を生成する熱分解性化合物を使用する。

また、Bサイト元素が複数からなる場合には当該金属を金属種とする溶媒可溶性化合物の溶液に沈澱剤を添加して共沈させた沈澱物を使用することができる。共沈させた沈澱物として、当該金属を金属種とする化合物の混合水溶液または酸性水溶液に、アンモニア等のアルカリを沈澱剤として添加し沈澱させた共沈水酸化物および、それらの混合水溶液にシエウ酸を沈澱剤として添加し沈澱させた共沈シエウ酸塩等が挙げられ。Ti,Zr,NbおよびTaについては共沈水酸化物が、Mg,Ni,ZnおよびNbについては共沈シエウ酸塩が好ましく使用できる。

本発明において、前記Bサイト元素原料の1種の単独または2種以上の混合物をあらかじめ400~1100℃の温度下において仮焼する。ついで、Aサイト元素原料のPb₃O₄と、仮焼したBサイト元素原料の粉末とを混合し、400~1000℃の温度下において仮焼することにより目的とする原料粉末を製造する。

Bサイト元素原料の仮焼およびPb₃O₄と仮焼し

たBサイト元素原料粉末との混合物の仮焼は、酸素含有ガス雰囲気下、通常、大気中において行う。 Pb_2O_4 と仮焼したBサイト元素原料との混合は、常法により行うことができるが、湿式ミルを使用し、湿式混合を行うことにより、均一な混合および原料の微粉碎を効率よく行うことができる。

前記方法で製造した原料粉末を、結合剤の存在下もしくは非存在下に常法により加圧成形した成形体を。 PbO または PbO と ZrO_2 との混合物の存在下もしくは非存在下、800～1250℃、好ましくは900～1250℃の温度下において焼結することにより、高焼結密度の誘電体磁器が得られる。

(作用)

本発明者等は、誘電体磁器製造用の原料粉末の低温焼結性に關し観察研究した結果、Aサイト元素がPbの場合、Pb原料として Pb_2O_4 を使用した原料粉末を用い、800～1250℃の比較的低温域で焼結して製造した磁器が極めて高い焼結密度を有し、高い比誘電率(ε)を示すことを見出し、本発明を完成した。

相などの結晶相を生成し得る温度であればよく、Bサイト元素原料として使用する化合物の種類により異なるが、400～1100℃、好ましくは500～1000℃である。

Pb_2O_4 と、仮焼したBサイト元素原料との混合物の仮焼温度は、Bサイト元素の構成成分により異なるが400～1000℃、好ましくは500～900℃である。

鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器は、PT、PZT等で代表されるが、実用的な多くの誘電体磁器は、Bサイト元素が複数であるPT、PZ(ジルコン酸鉛)、PZT等にさらに第2成分、第3成分を添加固溶した組成を有する。これら複数のBサイト元素からなるBサイト元素原料は、当該金属の酸化物、熱分解性化合物等を混合して使用してもよいが、当該金属の溶媒可溶性化合物の均一な混合溶液に沈澱剤を添加して共沈させた沈澱物を用いてよい。特に、Bサイト元素の組成上の均一性から、共沈させた沈澱物が好ましく使用される。

本発明の方法で製造した原料粉末を使用して製造した誘電体磁器は、実施例に示す如く、PZ-P-T-PMN系について、焼結温度が1150℃以下の低温域においても、従来法で製造した原料粉末を使用し、1250℃以上の温度で焼結した磁器と同等もしくはそれ以上の焼結密度を有し、高い比誘電率(ε)を示す。

本発明において、Bサイト原料のあらかじめの仮焼により、コロンバイト相などの結晶相が生成し、これらの結晶相と Pb_2O_4 との固相反応により、仮焼していないBサイト元素原料を用いた場合に生成するペイロクロア相の生成が抑制されるため、良好なペロブスカイト相が生成するものと推定される。

Pb_2O_4 は、コロンバイト相などの結晶相にあるBサイト元素原料との固相反応において、ペロブスカイト相の生成に良好に作用するものと推定され、それらが相乗的に作用し、原料粉末の低温焼結性が達成されるものと推定される。

Bサイト元素原料の仮焼温度は、コロンバイト

(実施例)

本発明を、実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は、下記実施例により何等限定されるものではない。

以下の実施例において、各原料の使用量は、純分量を示す。

実施例1 「PZ-P-T-PMN系原料粉末の製造」

(試料1)

攪拌機および滴下器を備えた1Lフラスコに、 $Mg(OOCCH_3)_2$:48.0:35.7g、水:300mLおよびアセトン:100mLを加えて溶解し均一な溶液を調製した。この溶液に無水硫酸:16.3gを水:75mLおよびアセトン:25mLに溶解した溶液を室温下30間で滴下した後、室温下に1時間攪拌を継続し反応を熟成した。反応により生成したMg硫酸塩を濾取し、100℃の温度に5時間保持して乾燥した。

乾燥粉末中のMg含量を、強熱灰化試料の蛍光X線分析により分析した結果、Mg:15.89wt%であった。

別に、 $TiCl_4$:41.5g と $ZrOCl_4 \cdot 6H_2O$:23.2g を在冷水:130g に溶解した溶液と、 Nb_2O_5 :26.6g を 20% フッ酸水溶液:350g に溶解した溶液とを混合し、メタノール:100ml を加えて均一溶液を作成した。この溶液を 2000ml のテフロン製フラスコに入れ、25% アンモニア水:380g とメタノール:180ml との混合溶液を、室温下に 30 分間で滴下した。生成した沈澱（共沈水酸化物）をポリプロピレン製スッヂエを用いて吸引濾過し、濾過ケーキを再度テフロン製フラスコに戻し、水:300ml を加えて 1 時間攪拌し、ケーキに付着したアンモニウム塩を溶解し、ケーキを洗浄した。この懸濁液を前記スッヂエを用いて吸引濾過し、再度ケーキを濾取した。ケーキの洗浄操作をさらに 2 回繰返し、最終の濾過ケーキを 100°C の温度に 5 時間保持して乾燥した。乾燥粉末中の Ti, Zr および Nb 含量を強熱灰化試料の蛍光 X 線分析により分析した結果、Ti:15.6wt %, Zr:11.03wt % および Nb:27.73wt % であった。先に得た Mg シュウ酸塩の乾燥粉末:12.8g と、Ti, Zr および Nb の共沈水酸化物の乾燥粉末:55.8g を、

ボールミルに仕込みアセトン溶媒中で 24 時間混合粉碎した後、アセトンを留去して乾燥し、B サイト元素原料の混合粉末を得た。ついで、この混合粉末を 800°C の温度に 2 時間保持して仮焼した。

前記で得た仮焼粉末:38.72g および Pb_2O_4 :91.41g をボールミルに仕込み、アセトン溶媒中で 24 時間混合粉碎した後、アセトン留去し乾燥した。この乾燥粉末を 800°C の温度に 2 時間保持して仮焼し、下記組成の原料粉末:128g を得た。

$0.135PbZrO_3 - 0.365PbTiO_3 - 0.5Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$
(試料 2)

試料 1 と同一の条件で製造した Mg シュウ酸塩の乾燥粉末:10.2g, TiO_2 :11.66g, ZrO_2 :6.65g および Nb_2O_5 :17.72g をボールミルを用いて試料 1 と同一の条件で湿式混合粉碎した後、溶媒を留去し、乾燥した B サイト元素原料の混合粉末を得た。この混合粉末を 800°C × 2 時間の条件で仮焼し、仮焼粉末を得た。

得られた仮焼粉末:38.91g および Pb_2O_4 :91.41g をボールミルに仕込み、以下試料 1 と同一の条件

で処理し、試料 1 と同一の組成の原料粉末:128g を得た。

(試料 3)

MgO :2.69g, TiO_2 :11.66g, ZrO_2 :6.65g および Nb_2O_5 :17.72g を、ボールミルを用い試料 1 と同様に湿式混合粉碎し、乾燥した後、800°C × 2 時間の条件で仮焼し、B サイト元素原料の仮焼粉末を得た。

仮焼粉末:38.70g および Pb_2O_4 :91.41g をボールミルに仕込み、以下試料 1 と同一の条件で処理し、試料 1 と同一の組成の原料粉末:128g を得た。

(比較試料 1) : B サイト元素原料の仮焼をしない場合

MgO :2.69g, TiO_2 :11.66g, ZrO_2 :6.65g, Nb_2O_5 :17.72g および Pb_2O_4 :91.41g を、ボールミルに仕込み、アセトン溶媒中で 24 時間混合粉碎した後、溶媒を留去し乾燥した。この乾燥粉末を、800°C × 2 時間の条件で仮焼し、試料 1 と同一の組成の原料粉末:126g を得た。

(比較試料 2) : A サイト元素原料が PbO の場合

試料 3 と同一の条件で製造した B サイト元素原

料の仮焼粉末:29g および PbO :66.96g をボールミルに仕込み、以下試料 1 と同一の条件で処理し、試料 1 と同一の組成の原料粉末:96g を得た。

(評価試験)

(A) 原料粉末の特性

実施例 1 で得た各原料粉末の粒度分布を、遠心沈降式粒度分布測定機（島津製作所製・SA-C P型）を用いて測定した。

(A-1) 平均粒径: D_{av}

累積重量百分率が 50% を示す粒径: D_{50} を平均粒径として第 1 表中に示す。

(A-2) 粒度分布: D_{90}/D_{10}

累積重量百分率が 90% を示す粒径: D_{90} を、累積重量百分率が 10% を示す粒径: D_{10} で除した値: D_{90}/D_{10} を、粒度分布として第 1 表中に示す。

(B) 誘電体磁器の特性

実施例 1 で得た各原料粉末を使用して誘電体磁器を製造した。

原料粉末: 3 g を直径 20mm の金型に入れ、2 Ton/

ϕ の圧力で加圧成形し、成形体を得た。この成形体を、マグネシアルツボに入れて蓋をし、さらに大きなアルミナルツボに入れて蓋をし、焼成炉中において焼結し誘電体磁器を得た。

各試料について、マグネシアルツボ中に雰囲気調整用の PbO 粉末を同封し、1050°C, 1150°C および 1250°C の 3 水準の温度で焼結した。

電気特性測定用の電極として、得られた誘電体磁器の両面に Ag ベーストを焼付けた。

(B-1) 成形体密度

加圧成形体の寸法密度を測定した。測定結果を第 1 表中に示す。

(B-2) 焼結密度

誘電体磁器の焼結密度を水中置換法により測定した。特定結果を第 1 表中に示す。

(B-3) 誘電特性： ϵ および $\tan \delta$

L C Z メーター（横河ヒューレットパッカード型・4276A）を使用し、20°C・1 kHz の条件で比誘電率： ϵ および誘電正接： $\tan \delta$ を測定した。測定結果を第 1 表中に示す。

(B-4) 圧電係数：K_P

100°C のシリコンオイル中で、40kV/ ϕ の直流電界を 30 分間印加し、24 時間放置した後、日本電子材料工業会標準規格：EMAS-6001に基づいて共振反共振周波数を測定し、その測定値から K_P を算出した。K_P の値を第 1 表に示す。

第 1 表

| ペロブスカイト 型複合酸化物 組成 | 試料 No. | 粉末特性 | | 成形体 密度 (g/cm ³) | 誘電体磁器特性 | | | | | 備 考 |
|---------------------------------|-----------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------|------------------------------|------------|--------------------|----------------------------|-----------|
| | | 平均粒径 | 粒度分布 D_{50}/D_{10} | | 焼結温度 (°C) | 焼結密度 (g/cm ³) | 比誘電率 | 誘電正接 | 圧電係数 K _P (%) | |
| | | $D_{50} (\mu\text{m})$ | D_{50}/D_{10} | | (°C) | (g/cm ³) | ϵ | $\tan \delta (\%)$ | K _P (%) | |
| 0.135PZ- 0.365PT- 0.5 PMN | 1-1 | 1.01 | 8.6 | 4.86 | 1050 | 7.66 | 2,160 | 1.8 | 58.2 | 吸水性()参考値 |
| | 1-2 | | | | 1150 | 7.97 | 2,870 | 1.5 | 63.4 | |
| | 1-3 | | | | 1250 | 7.96 | 3,340 | 1.1 | 64.8 | |
| | 2-1 | 1.03 | 9.1 | 4.94 | 1050 | 7.70 | 2,560 | 1.2 | 59.0 | |
| | 2-2 | | | | 1150 | 7.99 | 3,010 | 1.5 | 64.9 | |
| | 2-3 | | | | 1250 | 7.97 | 3,400 | 1.0 | 65.0 | |
| | 3-1 | 1.10 | 9.6 | 5.05 | 1050 | 7.72 | 2,050 | 0.9 | 57.5 | |
| | 3-2 | | | | 1150 | 7.95 | 2,970 | 1.2 | 60.8 | |
| | 3-3 | | | | 1250 | 7.98 | 3,010 | 1.1 | 62.1 | |
| | 比1-1 | 1.43 | 12.5 | 5.11 | 1050 | (6.42) | — | — | — | |
| | 比1-2 | | | | 1150 | (7.21) | — | — | — | |
| | 比1-3 | | | | 1250 | (7.61) | 2,580 | 1.4 | 56.7 | |
| | 比2-1 | 1.12 | 9.4 | 5.01 | 1050 | (6.03) | — | — | — | 吸水性()参考値 |
| | 比2-2 | | | | 1150 | (7.10) | — | — | — | |
| | 比2-3 | | | | 1250 | (7.60) | 2,200 | 1.9 | 60.5 | |

〔発明の効果〕

本発明の方法で製造した原料粉末は、低温焼結性が極めて優れている。

前記実施例の結果をまとめた第1表から明らかに如く、従来法で製造した原料粉末（比較試料）の加圧成形体は、1150℃以下の焼結温度では、吸水性のある誘電体磁器として実用的でない焼結体しか得られず、実用的な誘電体磁器は、焼結を1250℃の高温度で行わなければ製造できない。

本発明の方法で製造した原料粉末の加圧成形体は、1050℃の焼結温度で、従来法による原料粉末の加圧成形体の1250℃の焼結体と同等またはそれ以上の焼結密度を有する焼結体が得られ、焼結温度を上昇させることにより、さらに焼結密度の高い焼結体が得られる。実施例においては、PZ—PT—PMN系のみを例示したが、その他の組成の系においても同様の結果が得られることを確認している。また、これらの焼結体は、いずれも誘電体磁器として充分に実用的な誘電体特性を示す。

各種誘電体素子、特に積層型素子の製造に際し

本発明の方法で製造した原料粉末を使用することにより、電極材料の選択の範囲が拡がり、それらを安価に製造することができる。

本発明は、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法およびその結果として安価な誘電体素子を提供するものであり、その産業的意義は極めて大である。

特許出願人 科学技術庁無機材質研究所

(430)日本曹達株式会社

代理人 (6286) 伊藤晴之

(7125) 横山吉美